Journal of Water and Soil
https://jsw.um.ac.ir

Research Article
Vol. 38, No. 2, May-June 2024, p. 253-267

A Comparative Analysis of the Impact of Various Acrylic Polymers on Mitigating the Mobility of Selected Heavy Metals in a Contaminated Soil

A. Barikloo[1], P. Alamdari[2*], A. Golchin[3]

1, 2 and 3- Ph.D. Graduated, Associate Professor and Professor of Soil Science Department, Faculty of Agriculture, University of Zanjan, Zanjan, Iran, respectively.
(*- Corresponding Author Email: p_alamdari@znu.ac.ir)

Received: 30-01-2024 Revised: 08-04-2024 Accepted: 08-04-2024 Available Online: 08-04-2024	**How to cite this article:** Barikloo, A., Alamdari, P., & Golchin, A. (2024). A comparative analysis of the impact of various acrylic polymers on mitigating the mobility of selected heavy metals in a contaminated soil. *Journal of Water and Soil, 38*(2), 253-267. (In Persian with English abstract). https://doi.org/10.22067/jsw.2024.86611.1378

Introduction

Heavy metals such as lead, aluminum, mercury, copper, cadmium, nickel, and arsenic are now commonly found worldwide. Among these, cadmium and lead are the most hazardous, posing significant risks to both the environment and human health. Cleaning soils contaminated with organic and inorganic contaminants is one of the most significant and fundamental challenges facing society today. One effective method for soil purification is to extract or immobilize the contaminant within the soil.

Materials and Methods

It is unclear how water-soluble polymers contribute to the immobilization of heavy metals. The purpose of this study is to examine how various polymers affect the immobilization of lead, zinc, and cadmium in the soil near a lead and zinc mine in the province of Zanjan. A factorial experiment with three replications was conducted using a randomized complete block design. The experimental treatments included one type of soil and three different kinds of acrylic polymers (cationic, nonionic, and anionic) applied at four different levels (0, 0.05, 0.1, and 0.2). The absorbable amounts of lead, zinc, and cadmium were tested at various intervals after the polymers were applied to the soil samples. After that, SAS statistical software was used to examine the data. To do this, the Duncan multiple range test was used to compare the means. The necessary tables and graphs were then created using Excel.

Results and Discussion

The findings demonstrated that, at 1% probability level, the kind of polymer had a considerable impact on the amount of lead, zinc, and cadmium that may be absorbed in the soil. The average concentration of soil-absorbable lead for the different types of polymers employed was 239.8, 260.15, and 267.65 mg/kg; anionic polymer had the lowest concentration. Stated differently, anionic polymer decreases the capacity to absorb lead and stabilizes more lead in the soil than the other two forms of polymer. Anionic polymers most likely have a stronger impact on soil granulation. Additionally, at 1% probability level, the impact of acrylic polymer intake on the amount of lead, zinc, and cadmium absorbable in the soil was considerable. With an increase in the amount of polymer utilized in the soil, the greatest absorbable lead concentration (301.58 mg/kg) in the control treatment dropped to the lowest absorbable lead concentration (0.2). It was possible to determine the polymer percentage and the lead concentration, which came out to be 205.9 mg/kg of soil. Zinc concentration dropped as acrylic polymer consumption increased; in the control treatment, absorbable zinc concentrations ranged from 0.2 to 83.5 mg/kg of soil, with 0.2 being the highest

https://doi.org/10.22067/jsw.2024.86611.1378

concentration. At 1% probability level, the impact of the polymer's contact time with the soil on the amount of lead, zinc, and cadmium that the soil may absorb was significant. As a result, the tested soil had 414.52 mg of these elements at the initial stage of polymer treatment. The quantity of absorbable lead in the soil became 66% immobilized after a month, and after 720 hours, the amount of absorbable lead dropped to 141.83 mg/kg. As the polymer's contact time with the soil increased, so did the concentration of absorbable zinc in the soil. At 1% probability level, there was a strong correlation between the kind and amount of acrylic polymers and the amount of lead, zinc, and cadmium that may be absorbed in the soil. The ingestion of 0.2% anionic polymer resulted in the largest amount of lead immobilization, lowering the soil's absorbable lead concentration from 300 to 192 mg/kg of soil. A higher amount of anionic polymer immobilized the lead, and both cationic and non-ionic polymers were positioned after it. Additionally, anionic polymer was more prevalent than cationic polymer. It caused the non-ionic polymer's absorbable zinc to become immobile. Following 720 hours of polymer treatment, the soil's absorbable zinc element was immobilized to a greater extent by the anionic polymer (20%) than by the cationic and non-ionic polymers (26%), respectively. In comparison to the original concentration, the largest amount of immobilization by anionic polymer after one month was 78%, and the lowest amount of immobilization by nonionic polymer was 61%. Anionic polymer was 27% more effective than non-ionic polymer, 18% more effective than cationic polymer, and stabilized more cadmium.

Conclusion

The results of this study showed that with increasing the duration of contact of polymers used with the soil, the amount of mobility of heavy metals in the soil decreased and also with increasing the amount of polymer consumption, the rate of metal stabilization in the soil increased. Anionic polymers immobilize more lead, zinc and cadmium in soil. To reduce the mobility of lead, zinc and cadmium and improve the stability and increase aggregation in soil, the use of acrylic polymer in contaminated soil is recommended.

Keywords: Anionic polymer, Cationic polymer, Heavy metal stabilization, Nonionic polymer

نشریه آب و خاک
https://jsw.um.ac.ir

مقاله پژوهشی

جلد ۳۸، شماره ۲، خرداد-تیر ۱۴۰۳، ص. ۲۶۷-۲۵۳

مقایسه اثر چند پلیمر اکریلیکی در کاهش تحرک برخی فلزات سنگین در یک خاک آلوده

علی باریکلو[1]- پریسا علمداری[2]*- احمد گلچین[3]

تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۱۱/۱۰
تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۰۱/۲۰

چکیده

یکی از مسایل مهم و اساسی در دنیای امروز پاکسازی خاک‌های آلوده به آلاینده‌های آلی و معدنی می‌باشد و بر این اساس، خارج نمودن آلاینده از خاک (استخراج) و یا غیر متحرک‌سازی آن یکی از راهکارهای پالایش خاک می‌باشد. این پژوهش برای بررسی تأثیر پلی‌مرهای مختلف در غیر متحرک کردن فلزات سرب، روی و کادمیم در خاک اطراف معدن سرب و روی انگوران استان زنجان انجام گرفت. برای انجام این پژوهش از یک آزمایش فاکتوریل (سه فاکتوره) در قالب طرح بلوک‌های کامل تصادفی با سه تکرار استفاده شد. فاکتورهای مورد بررسی را نوع پلی مر در سه سطح (کاتیونی، آنیونی و غیر یونی) مقدار پلی‌مر مصرفی در چهار سطح (صفر، ۰/۵، ۱ و ۲ گرم در کیلوگرم خاک) و مدت زمان تماس پلی‌مر با خاک در هفت سطح (صفر، ۳، ۹، ۷۲، ۱۶۸، ۲۳۶ و ۷۲۰ ساعت) تشکیل می‌دادند. نمونه‌های خاک با پلی‌مرها محلول‌پاشی و در زمان‌های مختلف غلظت قابل استخراج سرب، روی و کادمیم اندازه‌گیری گردید. داده‌ها با استفاده از نرم‌افزار آماری SAS مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت. نتایج نشان داد با افزایش مدت زمان تماس پلی‌مر با خاک میزان تحرک فلزات سنگین در خاک کاهش یافت و همچنین با افزایش میزان مصرف پلی‌مر میزان تثبیت فلزات در خاک افزایش و پلی‌مر آنیونی به میزان بیش‌تری سرب، روی و کادمیم را در خاک غیر متحرک کرد. سرب قابل استخراج به میزان ۷۶ درصد روی قابل استخراج ۷۲ درصد و کادمیم قابل استخراج ۸۸ درصد توسط پلی‌مر آنیونی غیر متحرک گردید. توصیه می‌شود این پلیمر اکریلیکی برای کاهش تحرک فلزات سنگین از قبیل سرب، روی و کادمیم مورد استفاده قرار گیرد.

واژه‌های کلیدی: پلی‌مر آنیونی، پلی‌مر کاتیونی، پلی‌مر غیریونی، تثبیت فلزات سنگین

مقدمه

یکی از مهم‌ترین سیاست‌های زیست‌محیطی در کشورهای صنعتی و در حال توسعه، پالایش خاک‌ها و آب‌های آلوده به عناصر سنگین است. امروزه مناطق وسیعی از دنیا تحت تأثیر آلودگی عناصر سنگین قرار گرفته‌اند که توسعه صنعتی در کشورها را می‌توان یکی از عوامل مهم این فرآیند برشمرد. منابع فلزات سمی در محیط‌زیست، سوخت‌های فسیلی، منابع استخراج معادن، فاضلاب‌های شهری و دفع زباله‌ها در محیط‌زیست است. همچنین محیط‌زیست می‌تواند به‌دلیل استفاده از سموم کشاورزی، آفت‌کش‌ها، علف‌کش‌ها و کودها به فلزات سنگین آلوده شود. این فلزات به‌دلیل تجزیه ناپذیر بودن در محیط پایدارند و وارد زنجیره غذایی می‌شوند (Cherfi *et al.*, 2014). کادمیم و سرب از جمله مهم‌ترین آلاینده‌های زیست‌محیطی محسوب می‌شوند و در فهرست سازمان محیط‌زیست آمریکا به‌عنوان خطرناک‌ترین فلزات سنگین معرفی شده‌اند (Sparks, 2003). راه‌های پالایش خاک‌های آلوده به آلاینده‌های آلی و معدنی بر یکی از دو اصل خارج نمودن آلاینده از خاک (استخراج) و یا غیر متحرک‌سازی آن استوارند. روش های غیر متحرک‌سازی شامل جامدسازی یا تثبیت است. کاهش تحرک آلاینده توسط افزودن مواد مختلف به خاک و استفاده از واکنش‌های شیمیایی تثبیت نام دارد (Mulligan *et al.*, 2001). تکنیک تثبیت با کاهش تحرک و قابلیت دسترسی آلاینده خطرات آبشویی، جذب گیاه، در معرض قرار گرفتن انسان و سمیت آن را کاهش می‌دهد. در این روش غلظت کل آلاینده پس از پاک‌سازی تغییر نمی‌کند ولی به شکل‌-های با سمیت کمتر و غیر فعال‌تر تبدیل می‌شود (Miretzky *et al.*,

۱، ۲ و ۳- به‌ترتیب دانش‌آموخته دکتری، دانشیار و استاد گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه زنجان، زنجان، ایران
(*- نویسنده مسئول: Email: p_alamdari@znu.ac.ir)

https://doi.org/10.22067/jsw.2024.86611.1378

2010). برخی از اصلاح کننده‌های مورد بررسی شامل مواد افزودنی مانند آهک (Geebelen *et al.*, 2002)، ماده آلی، کمپوست و کود (Farfel *et al.*, 2005) و همچنین محصولات صنعتی مانند زئولیت‌ها (Hamidpour *et al.*, 2017 Friesl *et al.*, 2003;)، بریسنایت (Mench *et al.*, 2000) و برینگایت (*et al.*, 1999 Boisson) می‌باشند. پلی‌مرها مواد سودمندی برای بهبود ساختمان خاک هستند. بیش از ۵۰ سال است که انواع مختلف پلی‌مر برای اصلاح ساختمان خاک مورد استفاده قرار می‌گیرند. پلی‌مرهای آب‌دوست فراهمی زیستی فلزهای سمی را در نتیجه کلاته کردن و برقراری پیوند یونی و کوالانسی با فلزات کاهش می‌دهند و باعث بهبود کیفیت خاک و رشد گیاهان می‌شوند. دیمان و همکاران (Dhiman *et al*., 2020) بیان کردند که استفاده از پلی‌اکریل امید تحرک فلزات سنگین را در خاک کاهش می‌دهد و از جذب آن توسط گیاه سیب‌زمینی کم می‌کند. وارنس و همکاران (Varennes *et al.*, 2009) بیان کردند که در یک خاک آلوده، مقدار مس و روی قابل استخراج با آب به‌ترتیب ۲/۸ و ۲ برابر بیشتر از زمانی بود که آن خاک با پلی‌مر پلی‌اکریلات تیمار شده بود. پلی مرهای محلول در آب در بهبود بسیاری از ویژگی‌های فیزیکی خاک مانند افزایش ظرفیت نگه‌داری آب، افزایش نفوذپذیری خاک و بهبود پایداری خاکدانه‌ها، مؤثر هستند (Al-Khashman, 2007). تشکیل خاکدانه سبب کاهش سطح ویژه ذرات خاک شده و سطحی از فاز جامد که در معرض محلول خاک قرار می‌گیرد را کاهش می‌دهد. این امر با کاهش آزادسازی عناصر از فاز تبادلی غلظت آنها را در محلول خاک کاهش داده و درنتیجه از زیست‌فراهمی آنها کاسته می‌شود (Aram abd Golchin, 2015). فلزات سنگین می توانند از طریق خاک و جذب توسط گیاه وارد زنجیره غذایی شده و باعث ایجاد مشکلات عصبی، گوارشی و تنفسی در انسان و حیوانات می‌شوند، همچنین فلزات سنگین باعث آلودگی آب و هوا می‌شوند. فلزات سنگین می‌توانند جذب مواد مغذی توسط گیاهان را مختل کرده و رشد گیاهان را کاهش دهند. غیر متحرک کردن فلزات سنگین می‌تواند به افزایش حاصلخیزی خاک و بهبود تولید محصولات کشاورزی کمک کند. پاکسازی خاک‌های آلوده به فلزات سنگین بسیار پرهزینه می‌باشد بنابراین غیر متحرک کردن فلزات سنگین می‌تواند به‌عنوان یک روش ارزان و مؤثر برای پاکسازی خاک‌های آلوده مورد استفاده قرار گیرد (Xiang *et al.*, 2021). اگرچه تحقیقات متعددی روی پلی‌مرهای اکریلیک در غیر متحرک کردن فلزات سنگین صورت گرفته ولی تحقیقاتی که عملکرد و راندمان پلی‌مرها با بار مختلف را در غیر متحرک کردن فلزات سنگین مقایسه و نشان دهد کمتر وجود دارد. با توجه به اهمیت غیر متحرک کردن فلزات سنگین در خاک این تحقیق جهت بررسی میزان تثبیت فلزات سنگین خاک با استفاده از سه نوع پلی‌مر پلی اکریلیکی محلول در آب (آنیونی، کاتیونی، غیریونی) با گذشت زمان صورت گرفت.

مواد و روش‌ها

به‌منظور انجام این تحقیق، یک نمونه خاک آلوده به فلزات سنگین از زمین‌های زراعی منطقه‌ای در اطراف معدن سرب و روی انگوران استان زنجان تهیه و پس از تیمارهای اولیه، برخی از ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی و نیز غلظت برخی عناصر اندازه‌گیری شدند. pH و EC در عصاره گل اشباع، بافت خاک به روش هیدرومتری (Gee & Bauder, 1986)، درصد کربن آلی به روش والکلی و بلک (Walkely & Blavk, 1934)، درصد کربنات کلسیم معادل به روش کلسیمتری (Nelson, 1982)، ظرفیت تبادل کاتیونی به روش باور (Summer & Miller, 1996) نیتروژن کل خاک با استفاده از هضم کجلدال (Bremner & Mulvaney, 1996) فسفر قابل استفاده خاک به روش اولسن (Helmke, 1996)، پتاسیم قابل استفاده به روش عصاره‌گیری با استات آمونیوم (Helmke, 1996)، سرب، کادمیوم، روی، آهن، مس، و منگنز با DTPA (Lindsay & Norvell, 1978) تعیین شدند. سپس خاک‌های آلوده در نمونه‌های چهار کیلویی توزیع و پس از محلول‌پاشی با پلی‌مر اکریلیکی در گلدان‌های پلاستیکی ریخته شدند و جهت رسیدن به تعادل نسبی به مدت ۳۰ روز در گلخانه در دمای ۲۵ درجه سلسیوس نگهداری شدند. برای انجام این پژوهش از یک آزمایش فاکتوریل (سه فاکتوره) در قالب طرح بلوک‌های کامل تصادفی با سه تکرار استفاده شد. فاکتورهای مورد بررسی را نوع پلی‌مر (تهیه شده از پژوهشگاه پلی‌مر ایران) در سه سطح (کاتیونی، آنیونی و غیر یونی) مقدار پلی‌مر مصرفی در چهار سطح (صفر، ۰/۵، ۱ و ۲ گرم در کیلوگرم خاک) و مدت زمان تماس پلی‌مر با خاک در هفت سطح (صفر، ۳، ۹، ۷۲، ۱۶۸، ۳۳۶ و ۷۲۰ ساعت) تشکیل می‌دادند. بنابراین تعداد تیمارهای آزمایشی ۸۴ عدد و با لحاظ نمودن سه تکرار در مجموع ۲۵۲ واحد آزمایشی با گلدان چهار کیلویی خاک وجود داشت که جامعه آماری آزمایش را تشکیل می‌دادند. پس از اعمال تیمارهای یاد شده، میزان فلزات سنگین قابل عصاره‌گیری با کلسیم کلرید و DTPA اندازه‌گیری شد. از آنجایی‌که کلسیم کلرید عصاره‌گیر مناسبی نبود، فقط نتایج عصاره‌گیر DTPA گزارش و تجزیه آماری روی آن انجام شد. درصد فلز سنگین غیر متحرک شده نیز با استفاده از معادله (۱) محاسبه شد. پس از جمع‌آوری اطلاعات، داده‌ها با استفاده از نرم‌افزار آماری SAS مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت. بدین منظور مقایسه میانگین‌ها با استفاده از آزمون چند دامنه‌ای دانکن در سطح احتمال یک درصد صورت پذیرفت. سپس با استفاده از نرم‌افزار Excel نمودارها و جدول-های مورد نیاز رسم شد.

$$A = 1 - [(B)/(C)] \times 100 \qquad (۱)$$

که در این رابطه A برابر با درصد فلز سنگین غیر متحرک شده، B شامل غلظت فلز سنگین قابل استخراج در خاک تیمار شده و C غلظت فلز سنگین قابل استخراج با عصاره‌گیر در خاک بدون تیمار می‌باشد

(Park *et al*., 2011).

نتایج و بحث

نتایج تجزیه ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک مورد مطالعه در جدول ۱ آورده شده است. براساس این نتایج خاک مشکلی از نظر شوری و pH ندارد. غلظت قابل استخراج سرب، روی و کادمیم به‌ترتیب ۱۷، ۳۱ و ۴/۸۵، میلی‌گرم در کیلوگرم و کل به‌ترتیب ۶۲۳، ۸۵۰ و ۱۴ میلی‌گرم در کیلوگرم بود.

خصوصیات پلی‌مرهای اکریلیکی مورد استفاده در جدول ۲ نشان داده شده است. این خصوصیات توسط پژوهشگاه پلی‌مر ایران اندازه گیری و گزارش شده است. پلی‌مرهای مورد استفاده دارای ساختار خطی بوده و محلول در آب هستند. در این سه نوع پلی‌مر مونومر پایه، اکریلیک اسید است که به جهت بهبود خواص و واکنش‌پذیری آن مونومرهای دیگر از جمله اکریل آمید، مالئیک انیدرید و استایرن در کنار آن گنجانده شده است و سبب تشکیل کوپلی‌مرهای اکریل آمید-اکریلیک اسید، مالئیک انیدرید-استایرن- اکریلیک اسید و مالئیک انیدرید-استایرن- اکریلیک اسید شده است.

میزان بار پلی‌مرهای اکریلیک آنیونی و کاتیونی به عوامل مختلفی بستگی دارد، از جمله به ساختار شیمیایی پلی‌مر، روش سنتز و عموما بار پلی‌مرهای آنیونی بیشتر از بار پلی‌مرهای کاتیونی است. بار پلی مرهای اکریلیک آنیونی معمولا در حدود ۱- تا ۲- مول بر کیلوگرم و بار پلی‌مر اکریلیک کاتیونی در حدود ۱+ تا ۲+ مول بر کیلوگرم است. اما این مقادیر ممکن است با تغییرات در شرایط فرآیند و خصوصیات پلی‌مر تغییر کند.

جدول ۱- برخی ویژگی‌های فیزیکی-شیمیایی خاک مورد استفاده

Table 1- Physical and chemical properties of the soil used in the experiment

ظرفیت زراعی Fc	رس Clay	شن Sand	سیلت Silt	کربن آلی OC	کربنات کلسیم معادل CCE	pH	EC	ظرفیت تبادل کاتیونی CEC	غلظت سرب قابل استخراج Extractable Pb	غلظت سرب کل Total Pb	غلظت روی قابل استخراج Extractable Zn	غلظت روی کل Total Zn	غلظت کادمیم قابل استخراج Extractable Cd	غلظت کادمیم کل Total Cd
		(%)				-	(µS cm^{-1})	cmol kg^{-1}			(mg kg^{-1})			
19	24	45	31	0.5	30	7.7	385	28	17	623	31	850	4.85	14

جدول ۲- خصوصیات پلی‌مرهای اکریلیکی مورد آزمایش

Table 2- Properties of Acrylic Polymers Used in the Experiment

	اکریل آمید-اکریلیک اسید Acrylamide-acrylic acid	مالئیک انیدرید-استایرن- اکریلیک اسید Maleic anhydride-styrene-acrylic acid	مالئیک انیدرید-استایرن- اکریلیک اسید Maleic anhydride-styrene-acrylic acid
رنگ Color	سفید شیری white	سفید شیری white	سفید شیری white
نوع بار Charge	آنیونی anionic	کاتیونی cation	غیر یونی nonionic
وزن مولکولی Molecular weight	50000-55000	50000-55000	50000-55000
اکریلیک اسید Acrylic acid	80	63	60
اکریل آمید Acrylamide	20	0	0
مالئیک انیدرید Maleic anhydride	0	8	35
استایرن **Styren**	0	19	5
اسیدیته Acidity	2-3	6-7	7
چگالی Density	1.04	1.04	1.02
ویسکوزیته Viscosity	30	25	25

تأثیر نوع پلی‌مر های اکریلیکی بر غلظت سـرب، روی و کادمیوم قابل استخراج خاک

نتایج تجزیه واریانس داده‌ها نشان داد که تأثیر نوع پلی‌مرها بر غلظت سرب، روی و کادمیم قابل استخراج خاک در سطح احتمال یک درصد معنی‌دار بود (جدول ۳). میانگین غلظت سرب قابل استخراج خاک برای انواع پلی‌مرهای مصرفی ۲۳۹/۸ (معنی‌دار در سطح احتمال یک درصد) ۲۶۰/۲ (معنی‌دار در سطح احتمال یک درصد) و ۲۶۷/۷ میلی‌گرم بر کیلوگرم (معنی‌دار در سطح احتمال یک درصد) بود که کم‌ترین غلظت مربوط به پلی‌مر آنیونی و بیش‌ترین غلظت مربوط به پلی‌مر غیریونی بود. به‌عبارتی پلی‌مر آنیونی نسبت به دو نوع پلی‌مر دیگر سرب بیشتری در خاک تثبیت کرده و از قابلیت جذب سرب کاسته است (شکل ۱ الف). پلی‌مر آنیونی به‌دلیل داشتن بار منفی قادر است کاتیون‌ها را کلاته و غیر قابل استخراج کند در نتیجه میزان غلظت قابل استخراج کاهش بیشتری نسبت به پلی‌مر کاتیونی داشته است (Comforth, 1968; Lentz, 1992).

غلظت روی قابل استخراج خاک‌های تیمار شده با پلی‌مر آنیونی، کاتیونی و غیریونی به‌ترتیب ۵۹/۳، ۶۱/۷ و ۶۳/۷ میلی‌گرم بر کیلوگرم خاک بود که پلی‌مر آنیونی بیش‌تر از دو پلی‌مر دیگر روی را در خاک غیر متحرک کرده بود (شکل ۱ ب). خاک تیمار شده با پلی‌مر آنیونی کم‌ترین غلظت کادمیم قابل استخراج به میزان ۱/۷۸ میلی‌گرم بر کیلوگرم خاک و پلی‌مر غیریونی بیش‌ترین غلظت کادمیم قابل استخراج به میزان ۱/۹۳ میلی‌گرم بر کیلوگرم خاک را دارا بودند (شکل ۱ ج). وارنس و همکاران (Varens *et al.*, 2006) گزارش کردند که غلظت فلزهای سمی کادمیم، نیکل و روی محلول در خاک‌های آلوده تیمار شده با مقدار ۰/۱درصد پلی‌مر پلی‌اکریلات کم‌تر از خاک شاهد بود و تیمار کردن خاک‌های آلوده با پلی‌مر سبب شد که غلظت کادمیم، نیکل و روی به‌ترتیب ۲۵–۸، ۵۰–۲۵ و ۵۳–۴۰ درصد غلظت این فلزها در محلول خاک‌های فاقد پلی‌مر باشد. مکانیسم غیرمتحرک‌سازی عناصر سنگین توسط پلی‌مرهای اکریلیکی، احتمالاً از طریق برقراری پیوندهای کئوردینانسی بین فلزات سنگین و کاتیون فلزی متصل به گروه‌های عاملی کربوکسیل و آمین موجود در زنجیره پلی‌مر است.

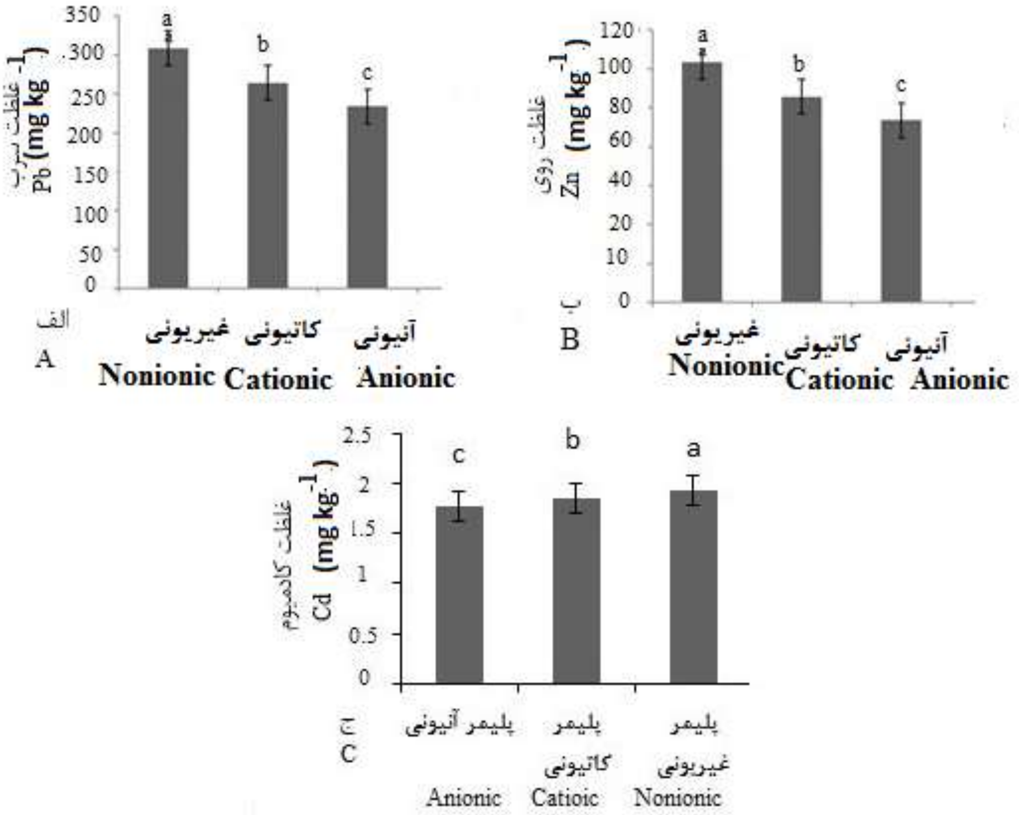
جدول ۳- نتایج تجزیه واریانس اثرات تیمارهای آزمایشی بر غلظت سرب، روی و کادمیم قابل استخراج خاک

Table 3- Results of analysis of variance for the effect of experimental treatments on the etractable concentrations of lead, zinc, and cadmium

منابع تغییرات S.O.V	درجه آزادی Df	میانگین مربعات غلظت فلزات سنگین قابل استخراج خاک Mean squares of extractable heavy metals		
		سرب Pb	روی Zn	کادمیم Cd
بلوک Bolck	2	12.0430^{ns}	0.7665^{ns}	0.0003^{ns}
مدت زمان تماس پلی‌مرها با خاک Contact time of polymers with soil	7	286597**	4299**	5**
مقدار مصرف پلی‌مرهای اکریلیکی Amount of acrylic polymers	3	130437.24**	171134.98**	150.69**
نوع پلی‌مرهای اکریلیکی Type of acrylic polymers	2	19892.451**	451.625**	0.523**
مدت زمان تماس پلی‌مرها با خاک× مقدار مصرف پلی‌مرهای اکریلیکی The duration of contact of polymers with the soil x the amount of acrylic polymers used	21	36783.201**	544.675**	0.767**
مدت زمان تماس پلی‌مرها با خاک × نوع پلی‌مر Duration of contact of polymers with soil x type of polymer	14	2076.081**	8.122**	0.009**
مقدار مصرف پلی‌مر × نوع پلی‌مر اکریلیکی The amount of polymer used x the type of acrylic polymer	6	4255.58**	43.09**	0.093**
مدت زمان تماس پلی‌مرها با خاک × مقدار مصرف پلی‌مر × نوع پلی‌مر اکریلیکی Duration of contact of polymers with soil x amount of polymer consumption x type of acrylic polymer	42	996.824**	2.997**	0.003**
خطا Error	190	4.717	0.195	0.001

** و ns به‌ترتیب نشان‌دهنده معنی‌دار بودن اثر در سطح یک درصد و عدم معنی‌داری می‌باشند

^{ns}, **: non-significant, significant at $p \leq 0.01$, respectively



شکل ۱- مقایسه میانگین‌های تأثیر نوع پلی‌مرهای اکریلیکی بر غلظت سرب (الف)، روی (ب) و کادمیم (ج) قابل استخراج خاک

Figure 1- Comparison of the means of the effect of different types of acrylic polymer on the extractable concentrations of lead (a), zinc (b), and cadmium (c) in soil

پلی‌مرها با خاکدانه‌سازی و ایجاد پوشش بر سطح خاکدانه‌ها از سطح تماس ذرات رس با محلول خاک کاسته و با کاهش فرآیند تبادل کاتیونی بین ذرات و محلول خاک از زیست‌فراهمی فلزات سنگین می کاهند. بعلاوه مولکول‌های پلی‌مر با کلاته‌کردن و رسوب دادن فلزات سنگین در محلول خاک از قابلیت جذب آنها توسط گیاه می‌کاهند (Aram & Golchin, 2015). منصوری و همکاران (Mansouri *et al.*, 2017) جهت بررسی کاهش تحرک آرسنیک در خاک با استفاده از نانو ذرات هماتیت و پلیمرهای اکریلیکی بیان داشتند که کاربرد کوپلیمر آکریل آمید–اکریلیک اسید و کوپلیمرهای مالئیک انیدرید–استایرن–اکریلیک اسید غلظت آرسنیک فراهم، جذب شده به‌صورت اختصاصی در خاک و غلظت مجموع آرسنیک فراهم و آرسنیک جذب شده به‌صورت اختصاصی در خاک را به‌طور مؤثری کاهش داد و کاربرد ۰/۲ درصد از این پلیمرها در کاهش غلظت آرسنیک خاک را مؤثر دانستند.

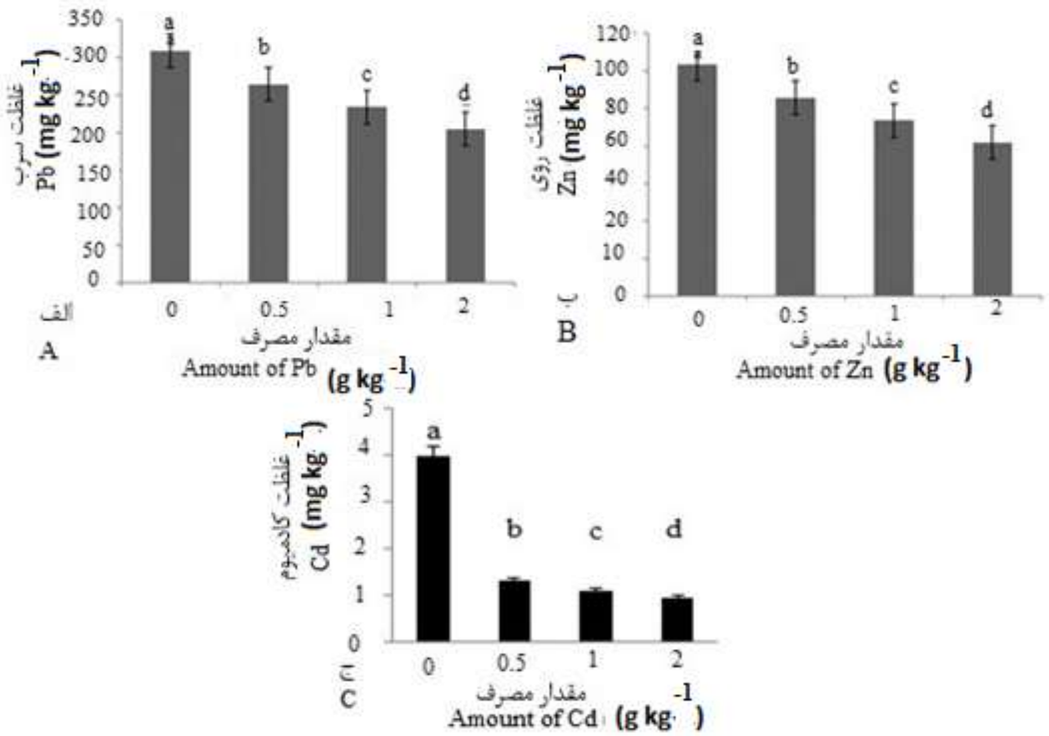
تأثیر مقدار مصــرف پلی‌مرهای اکریلیکی بر غلظت ســرب، روی و کادمیم قابل استخراج خاک

نتایج تجزیه واریانس داده‌ها نشان داد که تأثیر مقدار مصرف پلی مرهای اکریلیکی بر غلظت سرب، روی و کادمیم قابل استخراج خاک در سطح احتمال یک درصد معنی‌دار بود (جدول ۳). در مورد عنصر سرب تیمار شاهد دارای بالاترین قابل استخراج به میزان ۳۰۱/۶ میلی-گرم بر کیلوگرم بود که با افزایش مقدار پلی‌مر مصرفی در خاک غلظت سرب کاهش یافته و کم‌ترین غلظت سرب قابل استخراج با مصرف ۲ گرم بر کیلوگرم پلی‌مر و با غلظت ۲۰۵/۹ میلی‌گرم سرب بر کیلوگرم خاک به‌دست آمد (شکل ۲ الف). با افزایش مقدار مصرف پلی‌مرهای اکریلیکی غلظت روی و کادمیم کاهش یافت و بیش‌ترین غلظت روی قابل استخراج در تیمار شاهد به میزان ۸۳/۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم خاک و کم‌ترین غلظت روی با مقدار مصرف ۲ گرم در کیلوگرم پلی‌مر به میزان ۴۷/۲ میلی‌گرم بر کیلوگرم خاک اندازه‌گیری شد که در سطح احتمال یک درصد معنی‌دار می‌باشد (شکل ۲ ب). بیش‌ترین غلظت کادمیم قابل استخراج در تیمار شاهد و کم‌ترین غلظت آن در مقدار

مصرف ۲ گرم در کیلوگرم پلی‌مر در خاک با غلظت ۰/۹ میلی‌گرم بر کیلوگرم اندازه‌گیری شد که در سطح احتمال یک درصد معنی‌دار می باشد (شکل۲ج). وارنس و همکاران (Varenns *et al.*, 2009) گزارش کردند که در یک خاک آلوده که با پلی‌مر اکریلات ۲ درصد تیمار شده بود مقدار سرب قابل استخراج با آب به ۶۳ درصد و مقدار مس و روی به ۵۰ درصد مقدار آن در خاک شاهد کاهش پیدا کرد. منصوری و همکاران (Mansouri *et al.*, 2017) در مطالعه‌ی بررسی کاهش تحرک آرسنیک در خاک به کمک نانوذرات هماتیت و پلی‌مرهای اکریلیکی نشان دادند که با افزایش مقدار کاربرد پلی‌مرهای اکریلیکی میزان کاهش غلظت آرسنیک فراهم خاک، افزایش یافت و کمترین غلظت آرسنیک فراهم خاک مربوط به مقدار ۰/۰۵ درصد پلی‌مر اکریلیکی غیر یونی (مالئیک انیدرید-استایرن- اکریلیک اسید) بود.

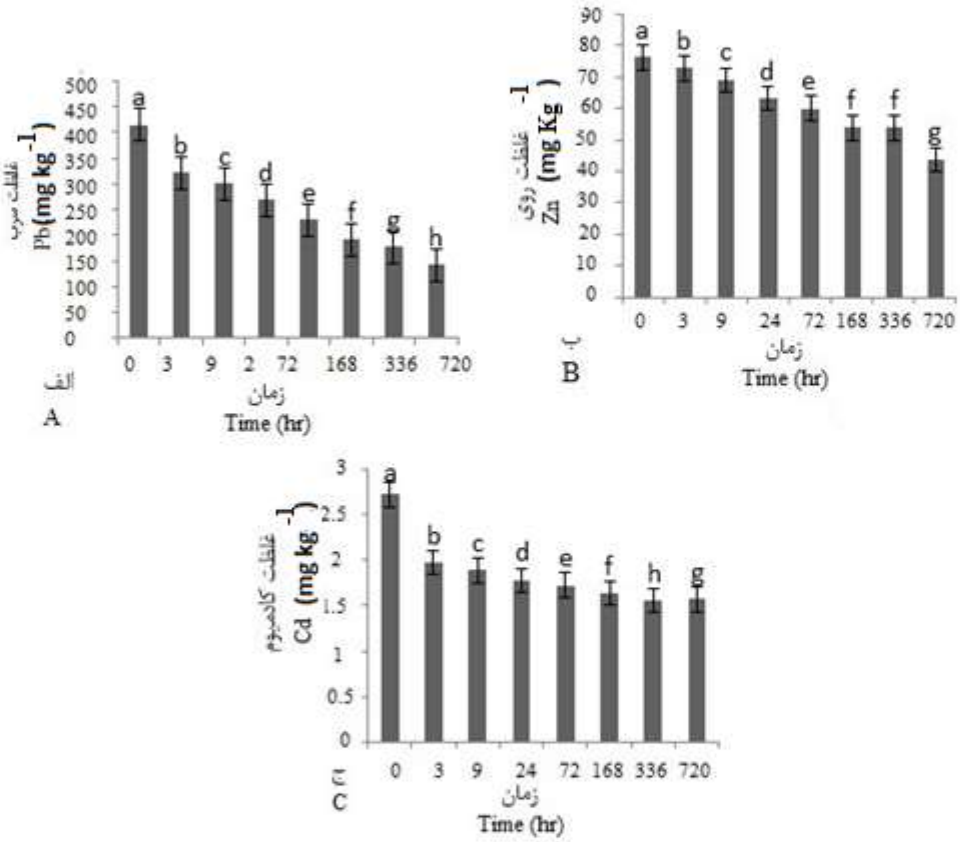
تأثیر مدت زمان تماس پلی‌مرها با خاک بر غلظت سرب، روی و کادمیم قابل استخراج خاک

نتایج تجزیه واریانس داده‌ها نشان داد که تأثیر مدت زمان تماس پلی‌مرها با خاک بر غلظت سرب، روی و کادمیم قابل استخراج خاک در سطح احتمال یک درصد معنی‌دار بود (جدول ۳)، طوری‌که خاک مورد بررسی در لحظه اول تیمار کردن با پلی‌مر دارای ۴۱۴/۵۲ میلی گرم بر کیلوگرم سرب قابل استخراج بود و با گذشت زمان کاهش یافت. پس از گذشت ۷۲۰ ساعت مقدار سرب قابل استخراج به میزان ۶۶ درصد در خاک غیر متحرک شد و میزان سرب قابل استخراج پس از گذشت ۷۲۰ ساعت به ۱۴۱/۸۳ میلی‌گرم بر کیلوگرم کاهش یافت (شکل ۳ الف). غلظت روی قابل استخراج خاک نیز با افزایش مدت زمان تماس پلی‌مر با خاک کاهش یافت. غلظت روی قابل استخراج در زمان صفر ۷۶/۱۹ میلی‌گرم بر کیلوگرم بود که پس از گذشت ۷۲۰ ساعت غلظت به ۴۳/۸ میلی‌گرم بر کیلوگرم خاک کاهش یافت. بنابراین پس از گذشت ۷۲۰ ساعت مقدار روی قابل استخراج به میزان ۴۳/۳ درصد غیرمتحرک شد (شکل ۳ ب). غلظت کادمیم با گذشت زمان کاهش یافت. بیش‌ترین غلظت کادمیم قابل استخراج در زمان صفر و بعد از تیمار کردن خاک با پلی‌مر به میزان ۲/۷ میلی‌گرم بر کیلوگرم خاک و کم‌ترین غلظت پس از گذشت یک ماه به میزان ۱/۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم اندازه‌گیری شد (شکل ۳ ج).



شکل ۲- مقایسه میانگین‌های تأثیر مقدار مصرف پلی‌مرهای اکریلیکی بر غلظت سرب (الف)، روی (ب) و کادمیم (ج) قابل استخراج خاک

Figure 2- Comparison of the means of the effect of acrylic polymer application rate on extractable concentrations of lead (a), zinc (b), and cadmium (c) in soil



شکل ۳- مقایسه میانگین‌های تأثیر مدت زمان تماس پلی‌مرهای اکریلیکی با خاک بر غلظت سرب (الف)، روی (ب) و کادمیوم (ج) قابل استخراج خاک

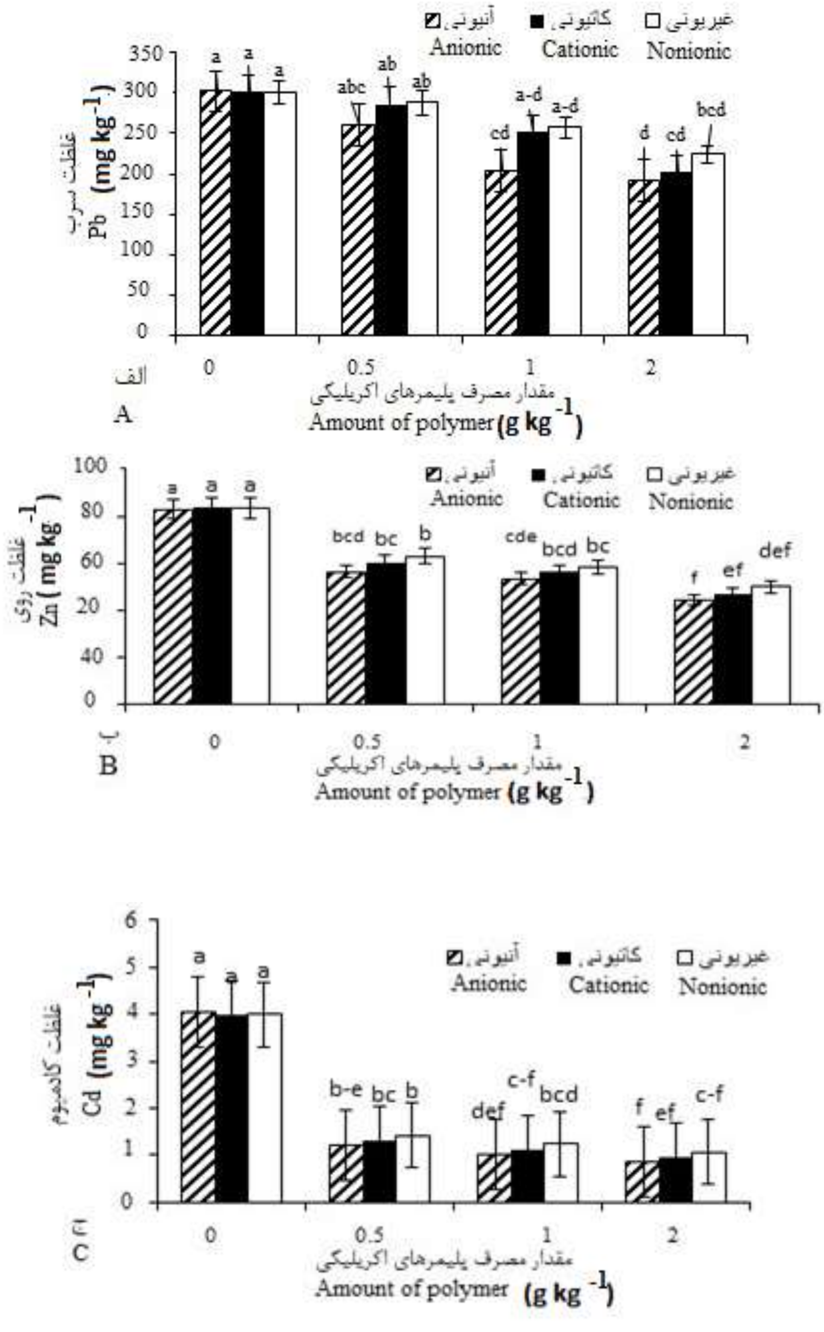
Figure 3- Comparison of the means of the effect of contact time of acrylic polymers on the extractable concentrations of lead (a), zinc (b), and cadmium (c) in soil

اثر متقابل نوع و مقدار مصـــرف پلی‌مر های اکریلیکی بر غلظت سرب، روی و کادمیم قابل استخراج خاک

نتایج تجزیه واریانس داده‌ها نشان داد تأثیر نوع و مقدار مصرف پلی‌مرهای اکریلیکی بر غلظت سرب، روی و کادمیم قابل استخراج خاک در سطح احتمال یک درصد معنی‌دار بود (جدول ۳). بیش‌ترین مقدار غیر متحرک شدن سرب مربوط به مقدار مصرف ۲ گرم بر کیلوگرم پلی‌مر آنیونی بود که غلظت سرب قابل استخراج خاک را از ۳۰۰ به ۱۹۲ میلی‌گرم بر کیلوگرم خاک کاهش داد. مصرف ۲ گرم بر کیلوگرم پلی‌مر آنیونی در خاک ۳۶ درصد غلظت سرب قابل استخراج خاک را کاهش داد (شکل ۴ الف). کم‌ترین غلظت روی قابل استخراج با مقدار مصرف ۲ گرم بر کیلوگرم پلی‌مر آنیونی به میزان ۴۴/۵ میلی گرم بر کیلوگرم خاک را دارا بود که نسبت به تیمار شاهد ۴۷ درصد کاهش یافته بود (شکل ۴ ب). غلظت کادمیم قابل استخراج در تیمار شاهد به میزان ۴ میلی‌گرم بر کیلوگرم خاک بود که با افزایش مقدار مصرف پلی‌مر کاهش یافت و کم‌ترین غلظت کادمیم قابل استخراج خاک با مقدار مصرف ۲ گرم بر کیلوگرم پلی‌مر آنیونی در خاک به میزان ۰/۸۶ میلی‌گرم بر کیلوگرم خاک اندازه‌گیری شد که نسبت به تیمار شاهد ۲۲ درصد کاهش یافت (شکل ۴ ج).

اثر متقابل مدت زمان تماس پلی‌مرها با خاک، نوع و مقدار مصرف پلی‌مرهای اکریلیکی بر غلظت سرب، روی و کادمیم قابل استخراج خاک

نتایج تجزیه واریانس داده‌ها نشان داد اثرات متقابل مدت زمان تماس پلی‌مرها، نوع و مقدار مصرف پلی‌مرهای اکریلیکی بر غلظت سرب قابل استخراج خاک در سطح احتمال یک درصد معنی‌دار بود (جدول ۳). پلی‌مر آنیونی به میزان بیش‌تری سرب را غیر متحرک کرد و به‌ترتیب پلی‌مر کاتیونی و غیریونی بعد از آن قرار گرفتند. میزان تثبیت سرب نسبت به تیمار شاهد در پلی‌مر آنیونی با مصرف ۰/۵گرم بر کیلوگرم پلی‌مر ۷۲ درصد بود که با افزایش مصرف پلی‌مر ۲ گرم بر کیلوگرم به ۷۶ درصد رسید.



شکل ٤- مقایسه میانگین‌های تأثیر نوع و مقدار مصرف پلی‌مرهای اکریلیکی بر غلظت سرب (الف)، روی (ب) و کادمیوم (ج) قابل استخراج خاک

Figure 4- Comparison of the mean effects of type and consumption of acrylic polymers with soil on the concentrations of lead (a), zinc (b) and cadmium (c) absorbable soil

با مصرف ۰/۵گرم بر کیلوگرم پلی‌مر غیریونی ۶۳ درصد از سرب افزوده شده تثبیت شد و با افزایش سطح مصرف (۲ گرم بر کیلوگرم) و زمان تماس (۷۲۰ ساعت) میزان تثبیت به ۷۱ درصد رسید (جدول ۴). مشابه با عنصر سرب، روند اثرگذاری پلی‌مرها در غیر متحرک کردن عنصر روی نیز به شکل پلی‌مر غیریونی > پلی‌مر کاتیونی > پلی‌مر آنیونی بود (جدول ۵). پس از گذشت ۷۲۰ ساعت از تیمار کردن خاک با پلی‌مرها، درصد غیرمتحرک‌سازی پلی‌مر آنیونی برای عنصر روی نسبت به پلی‌مر کاتیونی و غیریونی به‌ترتیب ۲۰ و ۲۶ درصد بیش‌تر

بود. بیش‌ترین میزان غیر متحرک کردن روی پس از گذشت ۷۲۰ ساعت توسط پلی‌مر آنیونی به میزان ۷۸ درصد نسبت به غلظت اولیه و کم‌ترین مقدار آن به میزان ۶۱ درصد نسبت به غلظت اولیه توسط پلی مر غیریونی رخ داد (جدول ۵). روند اثرگذاری نوع پلی‌مر در مورد عنصر کادمیم نیز مشابه با عناصر روی و سرب بود. پلی‌مر آنیونی به‌ترتیب به میزان ۱۸ و ۲۷ درصد بیشتر از پلی‌مرهای کاتیونی و غیریونی در غیرمتحرک‌سازی کادمیم مؤثر بود. مقدار مصرف ۰/۵، ۱ و ۲ گرم بر کیلوگرم پلی‌مرهای اکریلیکی به‌ترتیب باعث کاهش ۸۲، ۸۵ و ۸۷ درصدی غلظت کادمیم قابل استخراج خاک پس از گذشت ۷۲۰ ساعت شدند (جدول ۶).

جدول ٤- مقایسه میانگین‌های اثر متقابل مدت زمان تماس پلی‌مرها با خاک، نوع و مقدار مصرف پلی‌مرهای اکریلیکی بر غلظت سرب قابل استخراج خاک و درصد سرب تثبیت شده

Table 4- Mean comparison of the interaction effects of polymer contact time, polymer type, and application rate on extractable lead concentration and immobilized lead percentage in soil

مدت زمان تماس پلی مر با خاک **Duration of polymer contact with soil (hours)**	مقدار مصرف پلی‌مر در خاک **Amount of polymer consumption in soil (percentage)**	غلظت قابل استخراج سرب از خاک توسط عصارگیر DTPA (پلیمر آنیونی) **Concentration of soil Pb-DTPA extractable (anionic polymer)**	درصد سرب تثبیت شده توسط پلی‌مر آنیونی **Lead stabilized by anionic polymer**	غلظت قابل استخراج سرب از خاک توسط عصارگیر DTPA (پلیمر کاتیونی) **Concentration of soil Pb-DTPA extractable (cationic polymer)**	درصد سرب تثبیت شده توسط پلی‌مر کاتیونی **Lead stabilized by cationic polymer**	غلظت قابل استخراج سرب از خاک توسط عصارگیر DTPA (پلیمر غیریونی) **Concentration of soil Pb-DTPA extractable (non-ionic polymer)**	درصد سرب تثبیت شده توسط پلی‌مر غیریونی **Lead stabilized by non-ionic polymer**
0	0	293.7_{s}	0_{b}	300_{r}	0_{b}	300_{r}	0_{b}
	0.5	440_{d}	0_{b}	576_{a}	0_{b}	528_{c}	0_{b}
	1	375.1_{f}	0_{b}	542.3_{b}	0_{b}	525.3_{c}	0_{b}
	2	357.2_{g}	0_{b}	352.3_{h}	0_{b}	384.3_{e}	0_{b}
3	0	303.3_{pqr}	0b	300_{r}	0b	300_{r}	0_{b}
	0.5	322.3_{jk}	0b	345.2_{i}	0_{b}	350.8_{h}	0_{b}
	1	314.8_{n}	0_{b}	320.3_{kl}	0_{b}	347_{i}	0_{b}
	2	305.5_{opq}	0_{b}	313.8_{n}	0_{b}	343.8_{i}	0_{b}
9	0	308.7_{o}	0_{b}	305_{opq}	0_{b}	305_{opq}	0_{b}
	0.5	315_{n}	0_{b}	319_{klm}	0_{b}	325_{j}	0_{b}
	1	277_{u}	8.15_{y}	312.5_{n}	0_{b}	315_{mn}	0_{b}
	2	251_{vw}	16.8_{w}	253_{v}	16.1_{w}	314_{n}	0_{b}
24	0	307_{op}	0_{b}	304_{pqr}	0_{b}	304_{pqr}	0_{b}
	0.5	314_{n}	0_{b}	316_{lmn}	0_{b}	319_{klm}	0_{b}
	1	178_{a}	40.89_{r}	277_{u}	8_{y}	282_{t}	6.4_{z}
	2	171_{b}	43_{pq}	210_{x}	30_{u}	248_{w}	17.4_{v}
72	0	302_{qr}	0_{b}	300_{r}	0_{b}	300_{r}	0_{b}
	0.5	274_{u}	9.2_{x}	282_{t}	6.4_{z}	294.7_{s}	2.3_{a}
	1	164_{c}	45.56_{o}	172_{b}	42_{pq}	180.2_{az}	40.26_{r}
	2	158_{d}	47.28_{n}	164_{c}	45.45_{o}	170.80_{b}	43.35_{p}
168	0	299_{r}	0_{b}	300_{r}	٠$_{b}$	300_{r}	0_{b}
	0.5	172_{b}	42_{q}	180.3_{az}	40_{r}	193_{y}	35_{t}
	1	135_{f}	55_{l}	163_{c}	45_{o}	172_{b}	42_{pq}
	2	119_{hi}	60_{j}	120_{h}	60j	$132f_{g}$	56k
236	0	303_{pqr}	0_{b}	300_{r}	٠$_{b}$	300_{r}	0_{b}
	0.5	164.2_{c}	45.5_{o}	171_{b}	43.18_{pq}	183.5_{z}	39.1_{s}
	1	109.3_{j}	63.7_{h}	131_{g}	56_{k}	141.3_{e}	53_{m}
	2	101_{k}	66_{g}	116_{i}	61_{i}	109_{j}	63.69_{h}
720	0	301_{qr}	0_{b}	300_{r}	٠$_{b}$	300_{r}	0_{b}
	0.5	82_{n}	73_{c}	104_{k}	65_{g}	110_{j}	63_{h}
	1	78_{o}	74_{b}	90_{m}	70_{e}	$95l_{i}$	68.27_{f}
	2	72_{p}	76_{a}	82_{n}	72_{c}	87_{m}	71_{d}

در هر ستون میانگین‌های با حروف مشترک فاقد اختلاف معنی‌دار در سطح احتمال یک درصد می‌باشند.

In each column, the mean with common letters have no significant difference at the one percent probability level.

جدول ۵- مقایسه میانگین‌های اثرات متقابل تیمارهای آزمایشی بر غلظت روی قابل استخراج خاک و درصد روی تثبیت شده

Table 5- Mean comparison of interaction effects of experimental treatments on extractable soil zinc concentration and percent zinc immobilization

مدت زمان تماس پلی‌مر با خاک Duration of polymer contact with soil (hours)	مقدار مصرف پلیمر در خاک Amount of polymer consumption in soil (percentage)	غلظت قابل استخراج روی از خاک توسط عصارگیر DTPA (پلیمر آنیونی) Concentration of soil Zn-DTPA extractable (anionic polymer)	درصد روی تثبیت شده توسط پلی‌مر آنیونی Zink stabilized by anionic polymer	غلظت قابل استخراج روی از خاک توسط عصارگیر DTPA (پلیمر کاتیونی) Concentration of soil Zn-DTPA extractable (cationic polymer)	درصد روی تثبیت شده توسط پلی‌مر کاتیونی Zink stabilized by cationic polymer	غلظت قابل استخراج روی از خاک توسط عصارگیر DTPA (پلیمر غیر یونی) Concentration of soil Zn-DTPA extractable (non-ionic polymer	درصد روی تثبیت شده توسط پلی‌مر غیریونی Zink stabilized by non-ionic polymer
0	0	84_{a}	0_{r}	84_{a}	0_{r}	84_{a}	0_{r}
	0.5	75.2_{g}	9.8_{n}	78.8_{e}	5.0_{p}	79.8_{d}	4.2_{q}
	1	70.2_{kl}	15.8_{j}	72.2_{i}	$13l.0_{i}$	76.7_{f}	7_{o}
	2	68.5_{mn}	17.0_{i}	70.2_{kl}	15.8_{j}	72.3_{i}	13_{l}
3	0	83.3a	0r	83.5a	0r	83.5a	0r
	0.5	70.8jk	14.44k	74h	10m	75.7g	9.19n
	1	67.3o	19h	69l	16.19j	71.3j	14.39k
	2	62.5s	24.99d	64q	22.19f	67.2o	19.39h
9	0	83.5_{ab}	0_{r}	83.5_{a}	0_{r}	83.5_{a}	0_{r}
	0.5	67.2_{o}	19.4_{h}	68.7_{m}	18_{i}	74_{h}	10.9_{m}
	1	64_{r}	23_{e}	66_{p}	21_{g}	68_{o}	19_{h}
	2	54_{z}	35.19_{w}	56_{y}	32.79_{x}	61.3_{t}	26.39_{c}
24	0	82.8ab	0r	83.5a	0r	83.5a	0r
	0.5	60.2u	27.79b	65.8p	20.99g	67.8no	18.59h
	1	56.8x	31.79y	59.2v	28.99a	61.2t	26.59c
	2	43.3g	47.99o	45.2f	45.79p	48.2c	42.18s
72	0	82_{c}	0_{r}	83.5_{a}	0_{r}	83.5_{a}	0_{r}
	0.5	56.60_{xy}	23.19_{xy}	62.50_{s}	24.99_{d}	64.70_{qr}	22.39_{f}
	1	53.30_{z}	35.99_{v}	58.30_{w}	29.99_{z}	60.20_{u}	27.79_{b}
	2	36_{k}	57_{k}	39_{i}	54_{m}	41_{h}	50_{n}
168	0	83_{bc}	0_{r}	84_{a}	0_{r}	84_{a}	0_{r}
	0.5	48_{cd}	43_{rs}	49_{b}	41_{t}	52_{a}	37_{u}
	1	45_{f}	46_{p}	46_{e}	43_{q}	$47d_{e}$	43_{r}
	2	33_{m}	59_{gh}	36_{k}	56_{jk}	39_{i}	54_{m}
336	0	83_{ab}	0_{r}	83_{a}	0_{r}	84_{a}	0_{r}
	0.5	47.7_{cd}	42.0_{rs}	49.0_{b}	41.0_{t}	53.5_{z}	35.0_{vw}
	1	45.3_{f}	45.6_{p}	46.0_{e}	43.0_{q}	45.2_{f}	45.8_{p}
	2	34.0_{m}	59.2_{h}	35.7_{kl}	57_{ij}	38_{i}	53_{m}
720	0	83.5_{a}	0_{r}	83.5_{a}	0_{r}	83.5_{a}	0_{r}
	0.5	26.7_{p}	68.0_{c}	33.3_{m}	60.0_{g}	37.0_{j}	55.2_{l}
	1	25.3_{q}	69.6_{b}	31.7_{n}	61.9_{e}	35.3_{l}	57.7_{i}
	2	23.0_{r}	71.6_{a}	29.8_{o}	64.0_{d}	32.3_{n}	61.2_{f}

در هر ستون میانگین‌های با حروف مشترک فاقد اختلاف معنی‌دار در سطح احتمال یک درصد می‌باشند.

In each column, the mean with common letters have no significant difference at the one percent probability level.

برخلاف دو عنصر روی و سرب، بزرگترین درصد تثبیت کادمیم در پلی‌مر آنیونی در زمان ۳۳۶ ساعت به دست آمده و در زمان‌های بعدی، کاهش یافته است، فرآیند واجذب یکی از عواملی است که می‌تواند به کاهش میزان کادمیم غیر متحرک شده با زمان کمک کند. در این فرآیند، کادمیمی که قبلا غیر متحرک شده یا به ماتریس جذبی چسبیده است، متحرک و آزاد شده و وارد آب خاک می‌شود. این فرآیند زمانی اتفاق می‌افتد که مکان‌های جذبی در جاذب اشباع شده باشد. عواملی مثل تغییرات pH، شرایط اکسید و احیا یا وجود یون‌های رقیب بر این فرآیند تأثیر می‌گذارند. بنظر می‌رسد رقابت یون‌های روی و سرب که به مراتب غلظت بیشتری نسبت به کادمیم دارند با جابجا کردن یون کادمیم از سطح ماتریس جذبی خود بر سطح جاذب قرار می‌گیرند. اگر چه تغییرات کادمیم غیر متحرک شده با زمان بسیار کم و ناچیز می باشد، ولی افزایش اندک کادمیم قابل دسترس را می‌توان به حضور یون های رقیب سرب و روی نسبت داد. علاوه بر این، کادمیم سریع‌تر از روی، جذب سطحی شده و به تعادل می‌رسد در صورتی‌که روی برای رسیدن به تعادل به زمان بیشتری نیاز دارد (Chen *et al.*, 2012) مطالعات تامسون و جاروینن (Thompson & Jarvinen, 1999) نشان داد که استفاده از پلی‌مرهای پلی‌آکریلات در خاک معدن به شدت آلوده به سرب باعث بهبود کیفیت خاک و رشد گیاهان شد. آنها این امر را ناشی از کاهش میزان قابل دسترس بودن سرب در خاک اصلاح شده دانستند. پلی‌مرها با خاکدانه‌سازی و ایجاد پوشش بر سطح خاکدانه‌ها از سطح تماس ذرات رس با محلول خاک کاسته و با کاهش فرآیند تبادل کاتیونی بین ذرات و محلول خاک از قابلیت جذب آنها توسط گیاه می‌کاهند.

جدول ٦- مقایسه میانگین‌های اثرات متقابل تیمارهای آزمایشی بر غلظت کادمیم قابل استخراج خاک و درصد کادمیم تثبیت شده

Table 6- Comparison of the means of the interaction effects of experimental treatments on the concentration of extractable cadmium in soil and the percentage of immobilized cadmium

مدت زمان تماس پلی‌مر با خاک Duration of polymer contact with soil (hours)	مقدار مصرف پلی مر در خاک Amount of polymer consumption in soil (percentage)	غلظت قابل استخراج کادمیوم از خاک توسط عصارگیر DTPA (پلیمر آنیونی) Concentration of soil Cd-DTPA extractable (anionic polymer)	درصد کادمیم تثبیت شده توسط پلی‌مر آنیونی Cadmium stabilized by anionic polymer	غلظت قابل استخراج کادمیوم از خاک توسط عصارگیر DTPA (پلیمر کاتیونی) Concentration of soil Cd-DTPA extractable (cationic polymer)	درصد کادمیم تثبیت شده توسط پلی‌مر کاتیونی Cadmium stabilized by cationic polymer	غلظت قابل استخراج کادمیوم از خاک توسط عصارگیر DTPA (پلیمر غیریونی) Concentration of soil Cd-DTPA extractable (non-ionic polymer)	درصد کادمیم تثبیت شده توسط پلی‌مر غیریونی Cadmium stabilized by non-ionic polymer
0	0	4.05_{ab}	0_{m}	4_{c}	0_{m}	4_{c}	0_{m}
	0.5	2.73_{f}	31.92_{j}	2.86_{e}	28.68_{k}	2.96_{d}	26.27_{l}
	1	2.14_{i}	46.71_{g}	2.32_{h}	42.14_{h}	2.63_{g}	34.33_{i}
	2	1.47_{m}	63.34_{b}	1.66_{k}	58.68_{e}	1.84_{j}	54.19_{f}
3	0	4_{bc}	0m	4_{c}	0_{m}	4_{c}	0_{m}
	0.5	1.41_{n}	64.80_{a}	1.52_{l}	62.01_{c}	1.63_{k}	59.43_{d}
	1	1.11_{rs}	72.32_{u}	1.24_{p}	69.08_{y}	1.34_{o}	66.5_{z}
	2	1.02_{tu}	74.64_{s}	1.14_{r}	71.49_{v}	1.21_{pq}	69.83_{wx}
9	0	4_{abc}	0_{m}	4_{c}	0_{m}	4_{c}	0_{m}
	0.5	1.34_{o}	66.00_{z}	1.40_{n}	65.01_{a}	1.51_{l}	62.34_{c}
	1	1.00_{uv}	75.00_{rs}	1.05_{t}	74.00_{t}	1.19_{q}	70.24_{w}
	2	0.97_{vwx}	75.89_{opq}	1.01_{u}	74.90_{rs}	1.11_{rs}	72.32_{u}
24	0	4_{a}	0_{m}	4_{c}	0_{m}	4_{c}	0_{m}
	0.5	1.02_{tu}	74.64_{s}	1.11_{rs}	72.32_{u}	1.23_{p}	69.3_{xy}
	1	0.95_{wxy}	76.2_{op}	1.02_{tu}	74.60_{s}	1.14_{rs}	71.00_{v}
	2	0.87_{bc}	78.22_{l}	0.91_{az}	77.31_{m}	1.02_{tu}	74.5_{s}
72	0	4.04_{abc}	0_{m}	4_{c}	0_{m}	4_{c}	0_{m}
	0.5	0.94_{xyz}	76.00_{no}	0.99_{uvw}	75.39_{qr}	1.10_{s}	72.49_{u}
	1	0.9_{ab}	77.48_{m}	0.95_{wxy}	76.23_{op}	1.01_{tu}	74.8_{rs}
	2	0.84_{cde}	78.97_{ijk}	0.91_{ab}	77.39_{m}	0.95_{wxy}	76.20_{op}
168	0	4_{ab}	0_{m}	4_{c}	0_{m}	4_{c}	0_{m}
	0.5	0.83_{de}	79.2_{ij}	0.96_{wxy}	76.10_{op}	1.01_{tu}	74.34_{s}
	1	0.75_{fg}	81_{gh}	0.84_{cde}	78.96_{ijk}	0.92_{ayz}	76.97_{mn}
	2	0.65i	83.7cd	0.72h	82.1e	0.85cde	78.8jkl
336	0	4_{c}	0_{m}	4_{c}	0_{m}	4_{c}	0_{m}
	0.5	0.72_{gh}	82.00_{ef}	0.85_{cde}	78.70_{jkl}	0.96_{wx}	75.90_{opq}
	1	0.64_{i}	85_{c}	0.75_{fg}	81_{gh}	0.82_{e}	79.55_{i}
	2	0.51_{k}	88_{a}	0.64_{i}	84_{c}	0.76_{fg}	81.13_{h}
720	0	4_{abc}	0_{m}	4_{c}	0_{m}	4_{c}	0_{m}
	0.5	0.72_{fgh}	81.79_{efg}	0.86_{cd}	78.55_{kl}	0.97_{vwx}	75.81_{pq}
	1	0.64_{i}	83.70_{cd}	0.75_{fgh}	81.38_{fgh}	0.86_{cd}	78.70_{kl}
	2	0.56_{j}	86.11_{b}	0.67_{i}	83.29_{d}	0.76_{f}	80.96_{h}

در هر ستون میانگین‌های با حروف مشترک فاقد اختلاف معنی‌دار در سطح احتمال یک درصد می‌باشند.

In each column, the mean with common letters have no significant difference at the one percent probability level

نتیجه‌گیری

نتایج حاصل از این مطالعه نشان داد با افزایش میزان مصرف و مدت زمان تماس پلی‌مرها در خاک، میزان تحرک فلزات سنگین سرب، روی و کادمیم در خاک کاهش یافت و یا به عبارت دیگر میزان تثبیت این فلزات در خاک افزایش یافت. اثرگذاری پلی‌مر آنیونی در غیر متحرک‌سازی عناصر سرب، روی و کادمیم در خاک بیش‌تر از پلی مرهای کاتیونی و غیریونی بود. بیشترین مقدار تثبیت سرب (۷۶ درصد)، روی (۶۴ درصد) و کادمیم (۸۸ درصد) در سطح ۲ گرم بر کیلوگرم پلی‌مر آنیونی و پس از گذشت زمان تماس ۷۲۰ ساعت به‌دست آمد. بنابراین به‌طور کلی به‌نظر می‌رسد که استفاده از پلی‌مرهای آنیونی در خاک آلوده می‌تواند باعث افزایش تثبیت این فلزات در خاک شود. پیشنهاد می‌شود در مطالعات آتی تأثیر این کوپلی‌مرهای اکریلیکی بر تثبیت سایر فلزات سنگین مانند آرسنیک مورد مطالعه قرار گیرد.

References

1. Al-Khashman, O.A. (2007). The investigation of metal concentrations in street dust samples in Aqaba city, Jordan. *Environmental Geochemistry and Health*, *29*, 197-207. https://doi.org/10.1007/s10653-006-9065-x

2. Aram, H., & Golchin, A. (2015). The effect of different levels of water-soluble polymer and mycorrhizal fungi on cadmium of berseem clover. *Journal of Soil Management and Sustainable Production*, *5*(1), 253-262. (In Persian with English abstract). https://doi.org/20.1001.1.23221267.1394.5.1.17.8
3. Boisson, J., Mench, M., Vangronsveld, J., Ruttens, A., Kopponen, P., & De Koe, T. (1999). Immobilization of trace metals and arsenic by different soil additives: evaluation by means of chemical extractions. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, *30*(3-4), 365-387. https://doi.org/10.1080/00103629909370210
4. Bremner, J.M. (1996). N-total. *Methods of Soil Analysis, part 3*, 1085-1121.
5. CCME. (2010). Canadian Council of Ministers of the Environment.
6. Chen, S., Chao, L., Sun, L.N., & Sun, T.H. (2012). Competition absorption and desorption dynamic character of cadmium, lead and zinc by soil in north-east of China. *Advanced Materials Research*, *356*, 52-58.
7. Cherfi, A., Abdoun, S., & Gaci, O. (2014). Food survey: levels and potential health risks of chromium, lead, zinc and copper content in fruits and vegetables consumed in Algeria. *Food and Chemical Toxicology*, *70*, 48-53. https://doi.org/10.1016/j.fct.2014.04.044
8. Cornforth, I.S. (1968). Relationships between soil volume used by roots and nutrient accessibility. *Journal of Soil Science*, *19*(2), 291-301.
9. Dhiman, J., Prasher, S. O., ElSayed, E., Patel, R., Nzediegwu, C., & Mawof, A. (2020). Use of polyacrylamide superabsorbent polymers and plantain peel biochar to reduce heavy metal mobility and uptake by wastewater-irrigated potato plants. *Transactions of the ASABE*, *63*(1), 11-28.
10. Hamidpour, M., Akbari, L., & Shirani, H. (2017). Effects of co-application of zeolites and vermicompost on speciation and phytoavailability of cadmium, lead, and zinc in a contaminated soil. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, *48*(3), 262-273.
11. Farfel, M.R., Orlova, A.O., Chaney, R.L., Lees, P.S., Rohde, C., & Ashley, P.J. (2005). Biosolids compost amendment for reducing soil lead hazards: a pilot study of Orgro® amendment and grass seeding in urban yards. *Science of the Total Environment*, *340*(1-3), 81-95. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2004.08.018
12. Friesl, W., Lombi, E., Horak, O., & Wenzel, W.W. (2003). Immobilization of heavy metals in soils using inorganic amendments in a greenhouse study. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, *166*(2), 191-196.
13. Gee, G.W., & Bauder, J. W. (1986). Particle-size analysis. *Methods of soil analysis: Part 1 Physical and mineralogical methods*, *5*, 383-411.
14. Geebelen, W., Vangronsveld, J., Adriano, D.C., Carleer, R., & Clijsters, H. (2002). Amendment-induced immobilization of lead in a lead-spiked soil: evidence from phytotoxicity studies. *Water, Air, and Soil Pollution*, *140*, 261-277. https://doi.org/10.1023/A:1020147901365
15. Guiwei, Q., De Varennes, A., & Cunha-Queda, C. (2008). Remediation of a mine soil with insoluble polyacrylate polymers enhances soil quality and plant growth. *Soil Use and Management*, *24*(4), 350-356. https://doi.org/10.1111/j.1475-2743.2008.00173.x
16. Helmke, P.A., & Sparks, D.L. (1996). Lithium, sodium, potassium, rubidium, and cesium. Methods of soil analysis: Part 3 *Chemical Methods*, *5*, 551-574. https://doi.org/10.2136/sssabookser5.3.c19
17. Lindsay, W.L., & Norvell, W. (1978). Development of a DTPA soil test for zinc, iron, manganese, and copper. *Soil Science Society of America Journal*, *42*(3), 421-428.
18. Mansouri, T. (2017). Reduction of arsenic mobilization in soil by application of hematite nanoparticles and acrylic polymers. *Journal of Water and Soil Conservation*, *23*(6), 79-99. (In Persian with English abstract). https://doi.org/10.22069/JWFST.2017.10254.2473
19. Mench, M., Manceau, A., Vangronsveld, J., Clijsters, H., & Mocquot, B. (2000). Capacity of soil amendments in lowering the phytoavailability of sludge-borne zinc. *Agronomie*, *20*(4), 383-397.
20. Miretzky, P., & Cirelli, A.F. (2010). Remediation of arsenic-contaminated soils by iron amendments: a review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, *40*(2), 93-115. https://doi.org/10.1080/10643380802202059
21. Mulligan, C.N., Yong, R.N., & Gibbs, B.F. (2001). Remediation technologies for metal-contaminated soils and groundwater: an evaluation. *Engineering Geology*, *60*(1-4), 193-207.
22. Nelson, D.A., & Sommers, L. (1983). Total carbon, organic carbon, and organic matter. *Methods of Soil Analysis: Part 2 Chemical and Microbiological Properties*, *9*, 539-579.
23. Park, J.H., Bolan, N.S., Chung, J.W., Naidu, R., & Megharaj, M. (2011). Environmental monitoring of the role of phosphate compounds in enhancing immobilization and reducing bioavailability of lead in contaminated soils. *Journal of Environmental Monitoring*, *13*(8), 2234-2242.
24. Sparks, D.L. (2003). Environmental soil chemistry: An overview. *Environmental Soil Chemistry*, *2*, 1-42.
25. Sumner, M.E., & Miller, W.P. (1996). Cation exchange capacity and exchange coefficients. *Methods of Soil Analysis: Part 3 Chemical Methods*, *5*, 1201-1229.
26. Thompson, J.A., & Jarvinen, G. (1999). Using water-soluble polymers to remove dissolved metal ions. *Filtration & Separation*, *36*(5), 28-32.
27. Varennes, A., Cunha-Queda, C., & Ramos, A.R. (2009). Polyacrylate polymers as immobilizing agents to aid

phytostabilization of two mine soils. *Soil Use and Management*, *25*(2), 133-140. https://doi.org/10.1111/j.1475-2743.2009.00208.x
28. Varennes, A., Goss, M.J., & Mourato, M. (2006). Remediation of a sandy soil contaminated with cadmium, nickel, and zinc using an insoluble polyacrylate polymer. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, *37*(11-12), 1639-1649. https://doi.org/10.1080/00103620600710264
29. Walkley, A., & Black, I.A. (1934). An examination of the Degtjareff method for determining soil organic matter, and a proposed modification of the chromic acid titration method. *Soil Science*, *37*(1), 29-38.
30. Xiang, Y., Li, C., Hao, H., Tong, Y., Chen, W., Zhao, G., & Liu, Y. (2021). Performances of biodegradable polymer composites with functions of nutrient slow-release and water retention in simulating heavy metal contaminated soil: Biodegradability and nutrient release characteristics. *Journal of Cleaner Production*, *294*, 126278.